

(Meth)acrylate esters of organopolysiloxane polyols, methods for their preparation and their use as radiation hardenable coating compositions

Patent Number: EP0940422

Publication date: 1999-09-08

Inventor(s): DOEHLER HARDI (DE); EBBRECHT THOMAS DR (DE); STADTMUELLER-STEFAN DR (DE)

Applicant(s): GOLDSCHMIDT AG TH (DE)

Requested Patent: EP0940422

Application

Number: EP19990103140 19990218

Priority Number(s): DE19981008786 19980303

IPC Classification: C08G77/38 ; C09D183/06

EC Classification: C08G77/38, C09D183/06

Equivalents: JP11315144

Abstract

A (meth)acrylate group containing organopolysiloxane is obtained by reaction of an organopolysiloxane with a polyhydroxyalkenylether, (meth)acrylic acid and a 2-10C monocarboxylic acid that is free from polymerizable double bonds. A (meth)acrylate group containing organopolysiloxane (I) is obtained by addition of an organopolysiloxane (II) of formula (1) with a polyhydroxyalkenylether (III) of formula (2) in the presence of a platinum or rhodium catalyst followed by reaction with 0.4-1 moles (meth)acrylic acid and 0-0.6 moles of a 2-10C monocarboxylic acid (w.r.t. hydroxyl groups) that is free from polymerisable double bonds, under conventional esterification conditions. R<1> = 1-10C aliphatic or aromatic hydrocarbon; R<2> = R<1> or H whereby at least one R<2> is H; R<3> = 1-20C hydrocarbon, optionally containing ether linkages; a = 0-500; b = 0-5; c = 0-10; d = 2-10

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 940 422 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.09.1999 Patentblatt 1999/36

(51) Int. Cl.⁶: C08G 77/38, C09D 183/06

(21) Anmeldenummer: 99103140.2

(22) Anmeldetag: 18.02.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 03.03.1998 DE 19808786

(71) Anmelder: Th. Goldschmidt AG
45127 Essen (DE)

(72) Erfinder:
• Döhler, Hardi
45525 Hattingen (DE)
• Ebrecht, Thomas, Dr.
58455 Witten (DE)
• Stadtmüller, Stefan, Dr.
45141 Essen (DE)

(54) **(Meth)Acrylatester von Organosiloxanpolyolen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als strahlenhärtbare Beschichtungsmassen**

(57) Die Erfindung betrifft (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als strahlenhärtende Beschichtungsmassen.

EP 0 940 422 A1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind neuartige Organosiliciumverbindungen, die end- und/oder seitenständig mindestens einen Si-C-gebundenen organischen Rest mit mindestens Zwei über primäre Hydroxylgruppen gebundene (Meth)Acrylatgruppen und gegebenenfalls Monocarbonsäuregruppen, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen sind, enthalten.

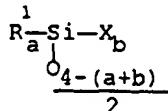
5 [0002] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dieser organomodifizierten Polysiloxane sowie deren Verwendung als härtbare Beschichtungsmittel mit abhäsiven Eigenschaften.

[0003] Die Bindung der Acrylatgruppen enthaltenden Reste mit dem Gerüst des Organosiloxans erfolgt im wesentlichen 10 über Si-C-Bindungen unter Vermeidung von Si-O-C-Verknüpfungen.

[0004] Polysiloxane, die Acrylsäureestergruppen (Acrylatgruppen) enthalten, haben sich als unter energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel, z. B. für Druckfarben und zur Herstellung von Lackbindemitteln oder für Beschichtungsmittel für Kunststoff-, Papier-, Holz- und Metalloberflächen, bewährt. Die Härtung erfolgt insbesondere durch UV-Strahlung (nach Zusatz bekannter Photoinitiatoren, wie z. B. Benzophenon und seine Derivate) oder durch 15 Elektronenstrahlung.

[0005] Die Darstellung von Organosiloxanen mit acrylatmodifizierten organischen Gruppen, die über Si-O- und/oder über Si-C-Bindungen an die Siloxaneinheit gebunden sind, ist in zahlreichen Patentschriften beschrieben. Stellvertretend werden zum Stand der Technik die folgenden Patent- und Offenlegungsschriften genannt.

20 [0006] Organopolysiloxane, bei denen die acrylähnlichen organischen Gruppen über eine Si-O-C-Bindung mit dem Polysilangerüst verbunden sind, können nach einem Verfahren der DE-C-27 47 233 durch Umsetzung von -COH-Gruppen aufweisenden (Meth)Acrylsäureestern mit Organopolysiloxanen, die SiX-Gruppen (X = Alkoxy-, Hydroxy- oder Chlorrest) aufweisen, dadurch hergestellt werden, daß man als Organopolysiloxane solche der Formel



30

R¹ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder eine Phenylgruppe,

X = Chlor oder eine OR²-Gruppe,

35 R² = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Wasserstoff,

a = 1,0 bis 2,0,

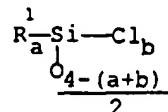
b = 0,02 bis 1,6,

a+b ≤ 2,66,

40 wobei das Siloxanmolekül 3 bis 100 Si-Atome aufweist, und als (Meth)Acrylsäureester Pentaerythrittri(meth)acrylat verwendet, wobei, bezogen auf COH- und SiX-Gruppen, 0,05 Mol bis äquimolare Mengen des Pentaerythritesters eingesetzt werden.

[0007] In einer Modifizierung dieses Verfahrens verfährt man entsprechend der DE-C-29 48 708 in der Weise, daß man Organopolysiloxane der Formel

45



50 (R¹ = Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Vinyl und/oder Phenyl, mit der Maßgabe, daß mindestens 90 Mol-% der Gruppen R¹ Methyl sind, a = Wert von 1,8 bis 2,2, b = Wert von 0,004 bis 0,5) zunächst mit, bezogen auf SiCl-Gruppen,

mindestens 2molaren Mengen eines Dialkylamins, dessen Alkylgruppen jeweils 3 bis 5 C-Atome aufweisen, und wobei die dem Stickstoff benachbarten C-Atome höchstens jeweils ein Wasserstoffatom tragen, umsetzt und das Umsetzungsprodukt mit mindestens äquimolaren Mengen Pentaerythritriacrylat oder Pentaerythrittrimethacrylat reagieren

läßt und dann das Verfahrensprodukt von in diesem suspendierten festen Bestandteilen in an sich bekannter Weise abtrennt.

5 [0008] Es ist dem Fachmann geläufig, daß die acrylatmodifizierten Organopolysiloxane, bei denen die organischen Gruppen, welche den oder die Acrylatreste tragen, über Si-C-Bindungen mit dem Siloxangerüst verbunden sind, hinsichtlich der Hydrolysestabilität den Verbindungen überlegen sind, bei denen die Verknüpfung über eine Si-O-C-Bindung erfolgt ist.

10 [0009] Organopolysiloxane, bei denen die acrylesterhaltigen organischen Gruppen über Si-C-Bindungen mit dem Polysiloxangerüst verbunden sind, können z. B. dadurch hergestellt werden, daß man an ein Wasserstoffsiloxan Allyl-glycidether oder ein anderes geeignetes Epoxid mit einer olefinischen Doppelbindung addiert und nach der Anlagerung das Epoxid mit Acrylsäure unter Öffnung des Epoxidringes verestert. Diese Verfahrensweise ist in der DE-C-38 20 294 beschrieben.

15 [0010] Eine weitere Möglichkeit der Herstellung acrylatmodifizierter Polysiloxane mit Si-C-Verknüpfung der modifizierenden Gruppe(n) besteht darin, daß man an ein Wasserstoffsiloxan einen Alkohol mit einer olefinischen Doppelbindung, z. B. Allylalkohol, in Gegenwart eines Platin-Katalysators, addiert und dann die OH-Gruppe dieses Alkohols mit Acrylsäure oder einem Gemisch von Acrylsäure und anderen gegebenenfalls gesättigten Säuren umsetzt. Diese Verfahrensweise ist z. B. in der DE-C-38 10 140 beschrieben.

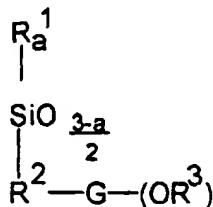
20 [0011] Durch die zuvor beschriebenen Verfahrensweisen ist es jedoch nur möglich, jeweils eine einzige (Meth)Acrylatgruppe pro Verbindungsglied an das Siloxangerüst zu binden. Um eine möglichst gute Vernetzung, d. h. eine möglichst hohe Anzahl an reaktiven Gruppen, bei gleichzeitig so geringer Modifizierungsdichte am Siloxangerüst wie möglich zu erzielen, wäre es wünschenswert, mehr als eine (Meth)Acrylatgruppe je Verbindungsglied anbinden zu können.

25 [0012] Darüber hinaus lassen solche Verbindungen die Möglichkeit zu, durch partiellen Austausch von (Meth)Acrylsäureestergruppen durch Monocarbonsäureestergruppen, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen sind, die Vernetzungsdichte der Beschichtung gezielt zu beeinflussen, ohne Gefahr zu laufen, die für die Vernetzung notwendige Mindestkonzentration an vernetzungsfähigen reaktiven Gruppen zu unterschreiten. Damit lassen sich Glastemperatur, chemische sowie physikalische Beständigkeit und Abhäsivität der Beschichtung den jeweiligen Anforderungen der Anwendungen, ausgehend vom gleichen Zwischenprodukt, anpassen. Auch das dynamische Abzugsverhalten eines Haftklebstoffes von einer abhäsiven Beschichtung ist direkt von der Vernetzungsdichte bzw. der Glastemperatur abhängig: während eine harte, hochvernetzte, abhäsive Beschichtung beim Abziehen häufig zu einem lauten, knatternden Geräusch führt, welches von oszillierenden Trennwertschwankungen hervorruft (sogenannter "Slip Stick-Effekt"), verläuft der Abzug von einer weichen, flexiblen Oberfläche deutlich gleichmäßiger und damit leiser.

30 [0013] Solche Verbindungen sollten zugänglich sein durch die Hydrosilylierung von Si-H-funktionellen Polysiloxanen an organische Verbindungen mit mindestens drei oder mehr primären Hydroxylgruppen, von denen eine mit einem organischen Rest, welcher eine der Hydrosilylierung zugängliche Doppelbindung enthält, verethert ist, und anschließender Veresterung der freien OH-Gruppen mit (Meth)Acrylsäure oder Gemischen aus (Meth)Acrylsäure und Monocarbonsäuren, welche keine der Vernetzung zugänglichen Doppelbindungen enthalten.

35 [0014] In der US-A-4 640 940 wird ein Verfahren beschrieben zur Darstellung von Polyorganosiloxanen der allgemeinen Formel

40



45

50 wobei R^1 ein organischer Rest ist, R^2 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe; G ein $n + 1$ -valenter Kohlenwasserstoff, Oxokohlenwasserstoff oder Polyoxokohlenwasserstoffradikal, in dem einige oder alle Wasserstoffatome durch Halogenatome ersetzt sein können; R^3 ist H oder eine organofunktionelle Gruppe, besonders eine polymerisierbare organofunktionelle Gruppe, eine Polymerisation beschleunigende oder initierende Gruppe, $n \geq 2$, mit der Maßgabe, daß im Fall $n = 2$ und einer der Reste $R^3 = H$ ist, der andere Rest R^3 ebenfalls H ist; $a = 0, 1, 2$.

55 [0015] Um bei der Darstellung derartiger Verbindungen die Bildung von Si-O-C-verknüpften Nebenprodukten zu unterdrücken, ist es nach Angaben der Autoren notwendig, die entsprechenden Alkohole vor der Hydrosilylierung in Gegenwart von Hexachloroplatinsäure in ein Ketal zu überführen, wobei nach der Anlagerung, vor der Veresterung, die Schutzgruppe wieder entfernt werden muß. Dies bedeutet zusätzliche Reaktionsschritte, verbunden mit zusätzlichen

Energiekosten und Nebenprodukten, welche entsorgt werden müssen.

[0016] Ein weiteres Beispiel dieser Patentanmeldung beschreibt die Umkehrung der Reaktionsfolge, indem zuerst der Alkohol mit Methacrylsäure verestert wird und die Anlagerung an das Wasserstoffsiloxan anschließend erfolgt.

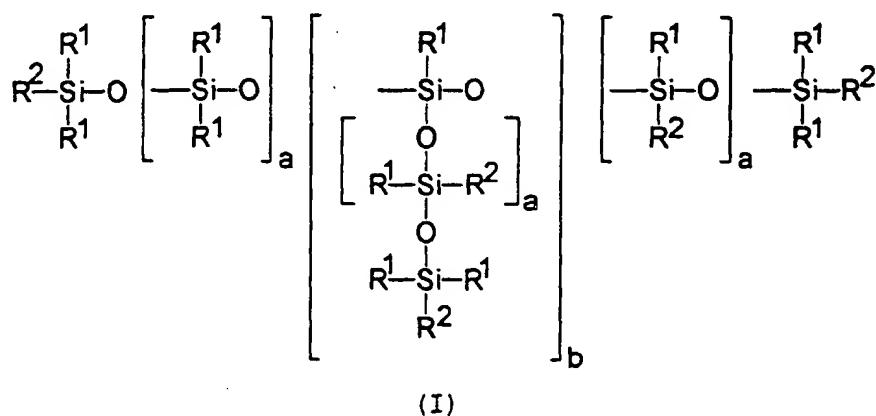
[0017] Eine Nacharbeitung dieser Verfahrensweisen ergab jedoch, daß die Reaktionen in anderer Weise als beschrieben ablaufen. Während bei einer Addition an die olefinische Doppelbindung ausschließlich Si-C-Verknüpfungen entstehen würden, ergaben u. a. spektroskopische Untersuchungen, daß unter den im ersten Falle angegebenen Verfahrensbedingungen ein erheblicher Anteil an Si-O-C-Verknüpfung (bis zu 50 %) unter Öffnung der Acetaleinheit gebildet worden ist. Auch die Hydrosilylierungsreaktion mit Trimethylolpropanmonoallyletherdimethacrylat erbrachte einen hohen Anteil Si-O-C-verknüpfter Additionsprodukte sowie Additionsprodukte, welche über die Hydrosilylierung der (Meth)Acrylat-Doppelbindung erhalten wurden, wodurch diese für die anschließende Strahlenvernetzung nicht mehr zur Verfügung steht.

[0018] Derartige Produkte können zwar noch durch Strahlung ausgehärtet werden, zeigen aber eine unzureichende Aushärtung sowie eine starke Abnahme des Release-Effektes bei der Lagerung. Derartige Produkte sind deshalb als abhäsige Beschichtungsmasse nicht verwendbar.

[0019] Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die Bildung von Si-O-C-verknüpften Nebenprodukten bei der Hydrosilylierung der beschriebenen Polyhydroxyverbindungen effektiv unterdrücken läßt, wenn als Katalysator Komplexverbindungen eingesetzt werden mit Rhodium oder Platin als Zentralatom. Insbesondere haben sich hierbei als Nebenprodukt-unterdrückend Platin- und Rhodiumkatalysatoren der Oxidationsstufen I, II und III, davon besonders bevorzugt Tris(ethylendiamin)rhodium(III), Bis(tri-phenylphosphin)rhodiumcarbonylchlorid; 2,4-Pentadionatodicarbonylrhodium(I); Tris(2,4-pentadionate)rhodium(III); Acetylacetonatobis(ethylen)rhodium(I); Di- μ -chloro-dichlorobis(cyclohexen)diplatin(II); Di- μ -chloro-dichlorobis(ethylene)diplatin(II); 1,1-Cyclobutandicarboxylatodiamineplatin(II); Dibromo(1,5-cyclo-octadiene)platin(II); cis-Dichlorobis(pyridine)platin(II); Dichlorobis(1,5-cyclooctadiene)platin(II); Dichloro(dicyclopentadienyl)platin(II), erwiesen.

[0020] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Organosiloxanyl(meth)acrylate, die im wesentlichen frei sind von Si-O-C-verknüpften Nebenprodukten.

[0021] Die erfindungsgemäßen Substanzen sind erhältlich durch Anlagerung von Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel I

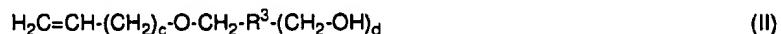


45

R¹ = gleiche oder verschiedene, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 C-Atomen,
 50 R² = R¹ oder H, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest R² gleich H ist,
 a = 0 bis 500,
 b = 0 bis 5,

an Polyhydroxyalkenylether der allgemeinen Formel II

55



R³ = ein ggf. Etherbrücken enthaltender linearer, cyclischer, aromatischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest

mit 1 bis 20 C-Atomen,

c = 0 bis 10,
d = 2 bis 10,

5 in Gegenwart von Platin- oder Rhodiumkatalysatoren und anschließender Umsetzung mit, bezogen auf Hydroxylgruppen, 0,4-bis 1molaren Mengen (Meth)Acrylsäure und 0- bis 0,6molaren Mengen einer Monocarbonsäure mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen ist, unter üblichen Veresterungsbedingungen. Die durch die Indices a und b definierte Struktur der hydroxyfunktionellen Organopolysiloxane bleibt auch nach der Umsetzung mit der (Meth)Acrylsäure und anderen Monocarbonsäuren erhalten.

10 [0022] R¹ kann innerhalb des polymeren Moleküls gleich oder verschieden sein und die Bedeutung eines niederen Alkylrestes mit 1 bis 10 C-Atomen oder eines Phenylrestes haben. Die Alkylreste können geradkettig oder verzweigt vorliegen. Vorzugsweise sind mindestens 90 % der Reste R¹ Methylreste. Beispiele für den Rest R³ sind Alkylreste mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 10, besonders bevorzugt 3 bis 8 C-Atomen. Der Index c ist vorzugsweise 0 bis 5, d ist vorzugsweise 2 bis 6. Insbesondere bevorzugt ist c = 1 und d = 2 bis 5.

15 [0023] Für die Hydrosilylierung der Polyhydroxyalkenylether der allgemeinen Formel II an die Wasserstoffsiloxan-Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel I eignen sich insbesondere Platin- und Rhodiumkatalysatoren der Oxidationsstufen I, II und III. Als besonders bevorzugt erwiesen haben sich bei den Katalysatoren mit Rhodium als Zentralatom Tris(ethylendiamin)rhodium(III), Bis(triphenylphosphin)rhodiumcarbonylchlorid; 2,4-[Rh(C₅H₇O₂)(CO)(PPh₃)]; 2,4-Pentadionatodicarbonylrhodium(I); Tris(2,4-pentadionate)rhodium(III); Acetylacetonato-bis(ethylen)rhodium(I). Bei Katalysatorsystemen mit Platin als Zentralatom haben sich als besonders bevorzugt erwiesen: Di- μ -chloro-dichlorobis(cyclohexen)diplatin(II); Di- μ -chloro-dichlorobis(ethylene)diplatin(II); 1,1-Cyclobutandicarboxylatodiamineplatin(II); Dibromo(1,5-cyclooctadiene)platin(II); cis-Dichlorobis(pyridine)platin(II); Dichlorobis(1,5-cyclooctadiene)platin(II); Dichloro(dicyclopentadienyl)platin(II).

20 [0024] Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatgruppen enthaltenden Organopolysiloxane sind somit:

1. Die Bildung von Si-O-C-verknüpften Nebenprodukten wird effektiv unterdrückt, die erhaltenen Produkte besitzen eine ausgezeichnete Lagerstabilität.

30 2. Es werden keine zusätzlichen Reaktionsschritte für die Einführung bzw. Entfernung von Schutzgruppen benötigt.

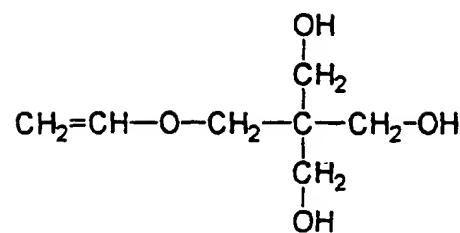
35 3. Je Brückenglied, welches mit dem Siloxangerüst über eine Si-C-Bindung verknüpft ist, kann mehr als eine der Vernetzung zugängliche (Meth) Acrylateinheit angebunden werden, wodurch eine erhöhte Reaktivität bei möglichst geringer Modifizierungsdichte gegeben ist.

40 4. Durch Wahl des bei der Veresterung eingesetzten Gemisches aus (Meth)Acrylsäure und Monocarbonsäuren, welche keine der Vernetzung zugänglichen Doppelbindungen enthalten, lassen sich im Endprodukt gezielt anwendungstechnische Eigenschaften, wie z. B. Vernetzungsdichte, Glastemperatur, Härte der Beschichtung, einstellen, ohne Gefahr zu laufen, die für die Vernetzung notwendige Mindestkonzentration an vernetzungsfähigen, reaktiven Gruppen zu unterschreiten.

45 5. Die Aushärtung der Produkte auf Trägermaterial ist mit hoher Geschwindigkeit möglich; eine Veränderung der Abhängigkeit der ausgehärteten Produkte bei der Lagerung, erkennbar durch den Anstieg der Trennwerte, ist nicht oder nur in geringem Umfang gegeben.

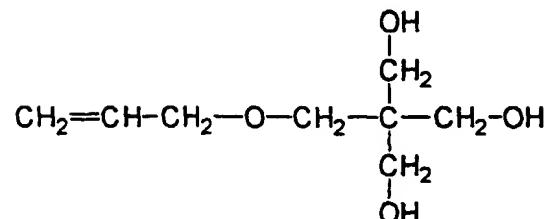
50 [0025] Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Polyhydroxyalkenylether der Formel II, die sowohl über mindestens eine hydrosilylierbare Doppelbindung als auch über mindestens zwei veresterbare primäre Hydroxylgruppen verfügen, sind:

5



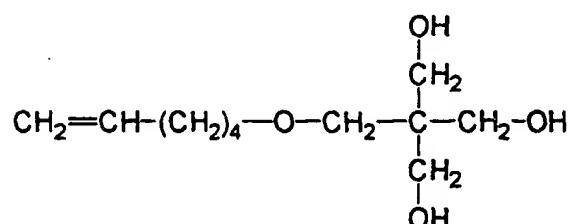
10

15



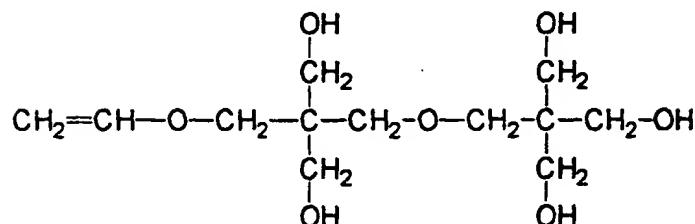
20

25



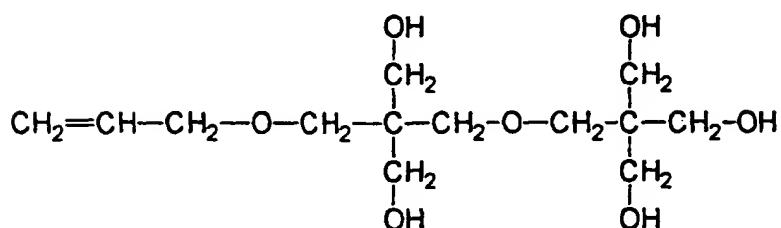
30

35



40

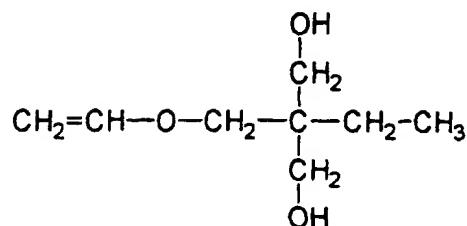
45



50

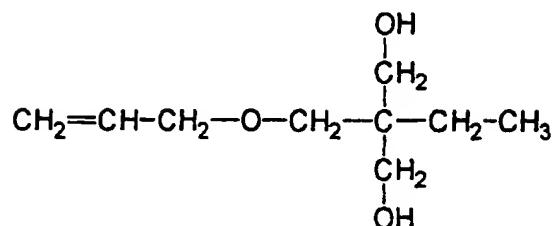
55

5



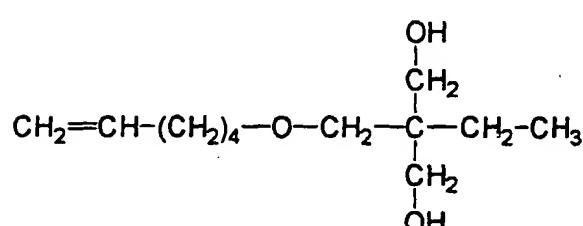
10

15



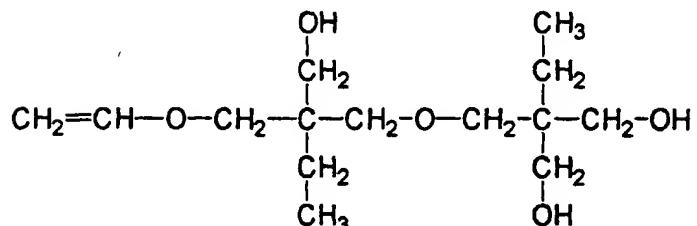
20

25



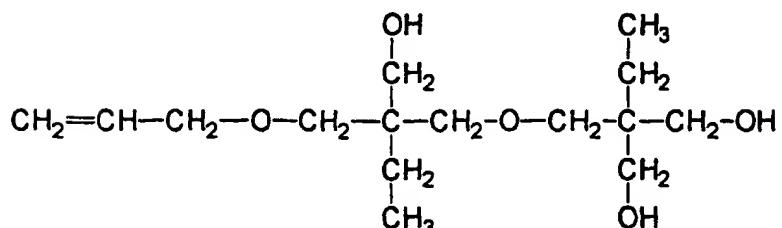
30

35



40

45

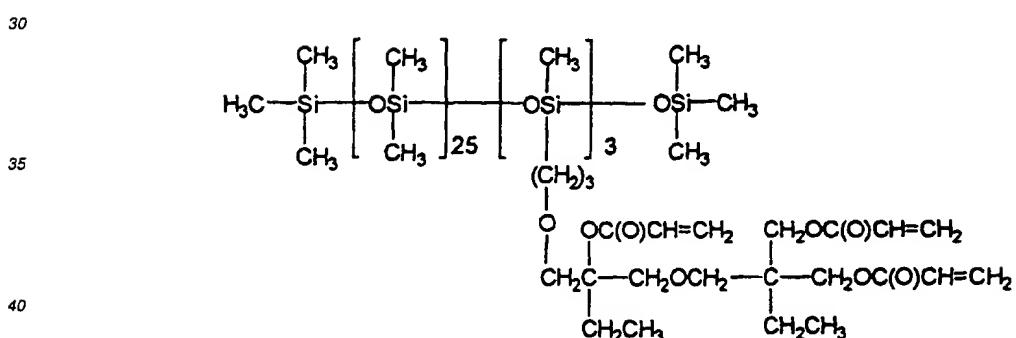
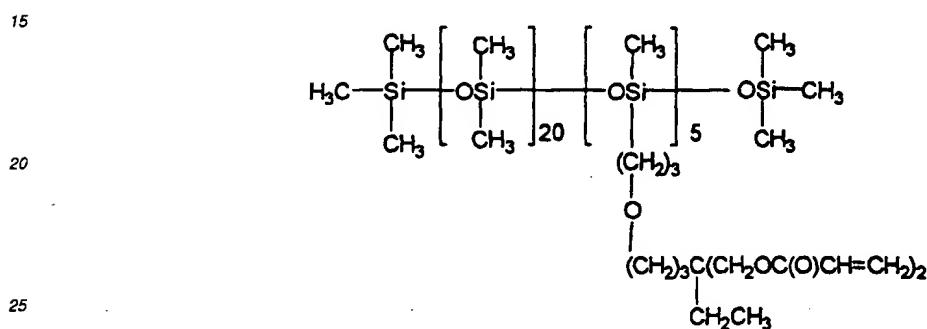
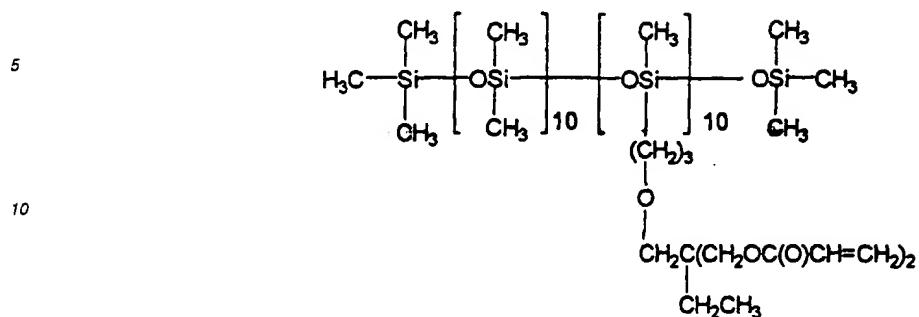


50

[0026] Nach der Veresterungsreaktion mit (Meth)Acrylsäure oder einem Gemisch aus (Meth)Acrylsäure und Carbonsäuren, dem Stand der Technik entsprechend, unter azeotroper Abtrennung der stöchiometrischen Menge an gebildetem Wasser, kann in Gegenwart eines aciden Katalysators das Siloxangerüst auf entsprechend höhere Siloxankettenlängen equilibriert werden. Die Herstellung derartiger Verbindungen und deren Verwendung als härtbare Beschichtungsmittel mit abhäsiven Eigenschaften sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

[0027] Es ist dem Fachmann geläufig, daß die Verbindungen in Form eines Gemisches mit einer im wesentlichen durch statistische Gesetze geregelten Verteilung vorliegen. Die Werte für die Indices a und b stellen deshalb Mittelwerte dar.

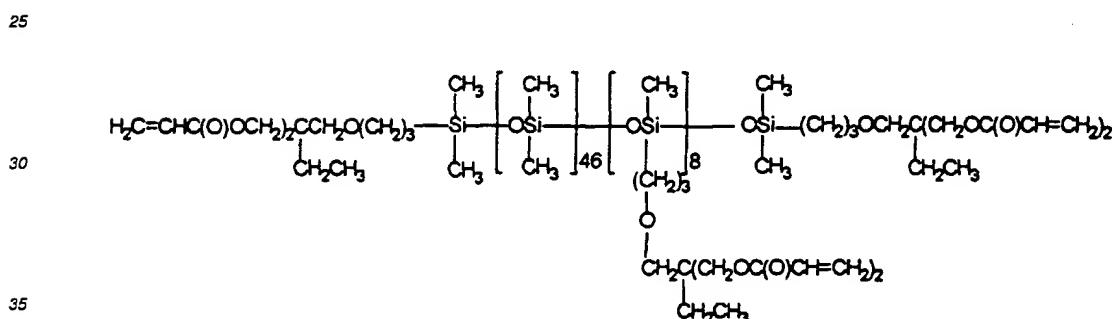
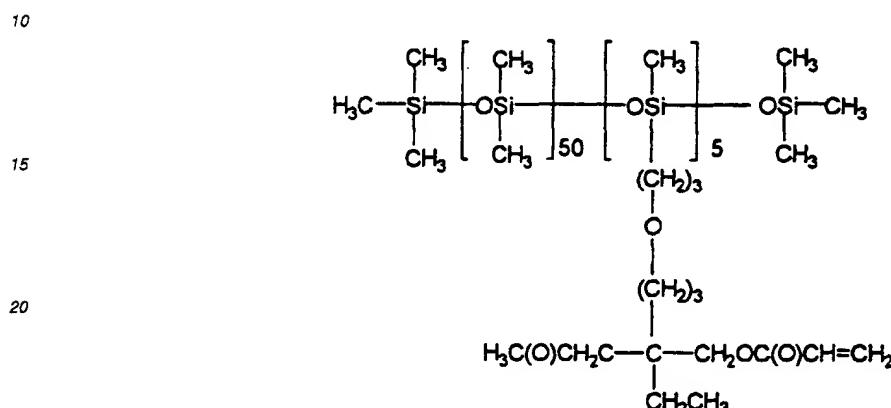
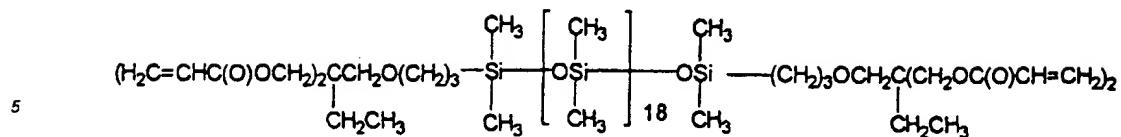
[0028] Beispiele erfindungsgemäßer Substanzen sind:



45

50

55



40 [0029] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als strahlenhärtende Beschichtungsmassen oder als Additive in solchen Systemen eingesetzt werden. Sie können in üblicher Weise mit Härtungsinitiatoren, Füllstoffen, Pigmenten, anderen an sich bekannten Acrylatsystemen und weiteren üblichen Zusatzstoffen compoundiert werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können dreidimensional durch freie Radikale vernetzt werden und härten thermisch unter Zusatz von z. B. Peroxiden oder unter Einfluß energiereicher Strahlung, wie UV- oder Elektronenstrahlung, innerhalb kürzester Zeit zu mechanisch und chemisch widerstandsfähigen Schichten aus, die bei geeigneter Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Verbindungen vorbestimmbare abhäsive Eigenschaften aufweisen. Wird als Strahlungsquelle UV-Licht verwendet, erfolgt die Vernetzung vorzugsweise in Anwesenheit von Photoinitiatoren und/oder Photosensibilisatoren, wie z. B. Benzophenon und dessen Derivate, oder Benzoin und entsprechende substituierte Benzoinerivate.

45 [0030] Photoinitiatoren und/oder Photosensibilisatoren werden in den die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane enthaltenden Zusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der acrylattfunktionellen Organopolysiloxane, verwendet.

50 [0031] Nachfolgende Beispiele sollen zur Verdeutlichung der Erfindung dienen, sie stellen jedoch keinerlei Einschränkung dar.

Beispiel 1

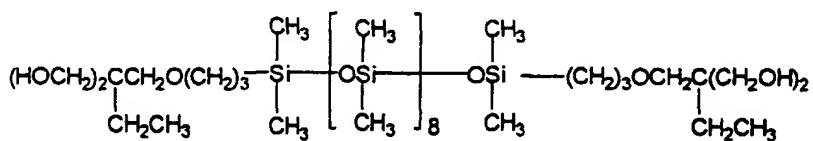
a) Anlagerung von 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-monoallyl-ether an ein seitenständig Si-H-funktionelles Siloxan

5 [0032] 452 g (+ 30 % Überschub) 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-monoallylether werden in einem 1-l-Vierhalskolben, ausgestattet mit Intensivkühler, Thermometer und Tropftrichter, zusammen mit 10 ppm Diaminocyclobutandicarboxylatoplatin als Katalysator in inerter Atmosphäre auf 100 °C aufgeheizt. Bei Erreichen der Temperatur werden 672 g endständig Si-H-funktionalisiertes Polydimethylsiloxan der mittleren Kettenlänge N = 10 und der allgemeinen Formel $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_8\text{SiMe}_2\text{H}$ innerhalb von 30 Minuten zugeropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch

10 noch solange bei 100 °C gerührt, bis nach ca. 3 Std. der Umsatz > 99,5 % erreicht wird.

[0033] Nach Filtration von Katalysatorresten und Abdestillation der flüchtigen Reaktionsnebenprodukte bei 150 °C/0,1 bar erhält man ein niedrigviskoses Öl, ca. 350 mPas, dem laut ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren die allgemeine Formel zukommt:

15



25

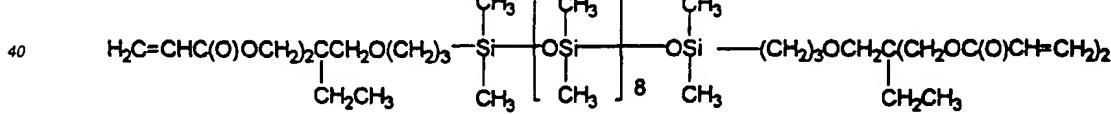
b) Acrylierung des Bishydroxyalkylsiloxans

[0034] In einem 1-l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer werden 325 g des unter 1a) beschriebenen α,ω -Bishydroxyalkylsiloxans zusammen mit 230 ml Cyclohexan und 0,35 g Hydroxyanisol auf 65 °C aufgeheizt.

30 Bei dieser Temperatur werden 0,5 % Trifluormethansulfonsäure zugegeben und anschließend insgesamt 135 g Acrylsäure (20 % Überschub) zugeropft. Das Kondensationswasser wird mittels eines Wasserabscheiders abgetrennt. Die Reaktionsdauer beträgt ca. 3 Stunden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit einer 2 %igen Natriumcarbonatlösung neutralisiert, filtriert und destilliert.

[0035] Gemäß ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Ergebnisse besitzt das Endprodukt nachfolgende Struktur:

45

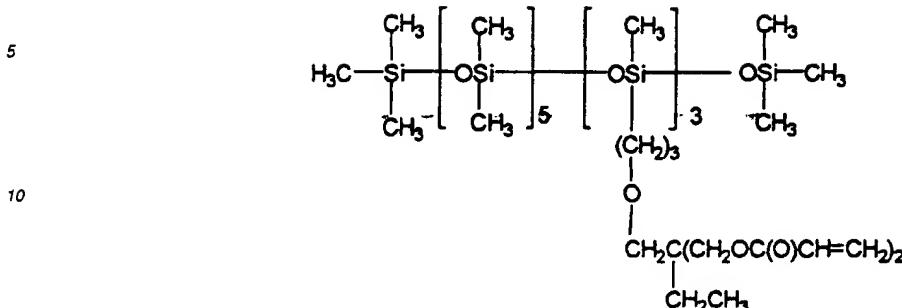
Beispiel 2

50 [0036] In analoger Weise wie in Beispiel 1 beschrieben werden 238 g eines seitenständig Si-H-funktionalisierten Polydimethylsiloxans der mittleren Kettenlänge N = 10 und der allgemeinen Formel $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_5(\text{SiHMe}_2)_3\text{SiMe}_3$ mit 226 g 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propanmonoallylether unter Verwendung von 10 ppm cis-Dichlorobis(pyridine)platin und 23 g n-Butanol umgesetzt. Nach 5 Std. Rühren bei 100 °C liegt der Umsatz > 99,5 %.

[0037] Zur Veresterung des Hydroxyalkylsiloxans mit Acrylsäure werden analog wie in Beispiel 1b) beschrieben 220 g des endständigen Hydroxyalkylsiloxans mit 53 g Acrylsäure (20 % Überschub) in 140 ml Cyclohexan unter Zusatz von 100 ppm Methylhydrochinon und 0,5 % Trifluormethansulfonsäure umgesetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt durch Neutralisation mit einer 2 %igen Natriumcarbonatlösung, Filtration und Destillation.

[0038] Gemäß ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Ergebnisse besitzt das Endprodukt nachfolgende Struktur

tur:



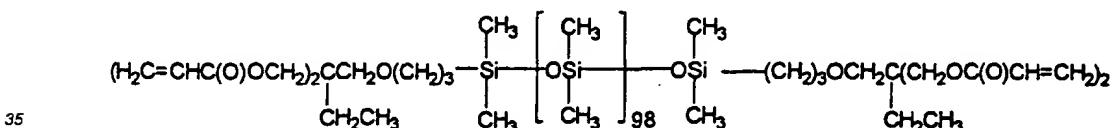
Beispiel 3

20 Equilibrierung von Acrylsäureestergruppen-haltigen Polysiloxanen auf höhere Kettenlängen

[0039] 150 g der in Beispiel 1b) beschriebenen Verbindung werden zusammen mit 802 g Gemisch aus Octamethylcyclotetrasiloxan und Decamethylcyclopentasiloxan sowie 0,7 g Trifluormethansulfonsäure 10 Stunden bei 60 °C reagieren gelassen. Anschließend werden 14 g Natriumhydrogencarbonat zugegeben und 2 Stunden bei 60 °C Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und Abziehen der flüchtigen Reaktionsprodukte bei 120 °C/0,1 mbar erhält man eine niedrigviskose Flüssigkeit.

25 [0040] Gemäß ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Ergebnisse besitzt das Endprodukt nachfolgende Struktur:

30



40

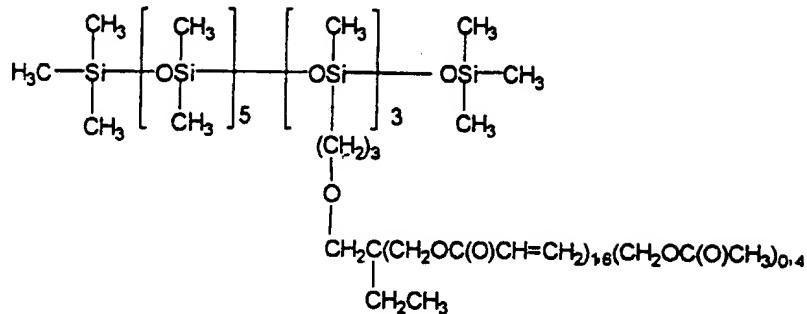
Beispiel 4

[0041] Die Arbeitsweise von Beispiel 1a) wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-monoallylether 4-Ethyl-4-(allyloxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan eingesetzt wird und auf n-Butanol als Cokatalysator verzichtet wird. Die Hexachloroplatinsäure wird als 2 %ige Lösung zu dem Ethylacetat dosiert.

45 [0042] Die spektroskopische Auswertung mittels ^{13}C - und ^{29}Si -NMR des Reaktionsproduktes nach der Aufarbeitung ergibt einen Anteil von Si-O-C-verknüpften Reaktionsprodukten von 90 % und einen Anteil von Si-C-verknüpften Reaktionsprodukten, der unter 10 % liegt.

50 Beispiel 5

[0043] Die Arbeitsweise von 1b) wird dahingehend abgeändert, daß zur Veresterung von 200 g des unter 2 beschriebenen Bishydroxysiloxans ein Gemisch aus 116 g Acrylsäure und 25 g Essigsäure verwendet wird. Nach vierstündiger Reaktionsdauer und Aufarbeitung wie oben beschrieben wird ein Produkt erhalten, dem nach Auswertung der spektroskopischen Daten folgende Struktur Zugeordnet werden kann:



Anwendungstechnische Überprüfung

20 [0044] Zur Überprüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen werden die Produkte der Beispiele sowie die der nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiele auf flächige Träger (orientierte Polypropylenfolie) aufgetragen und nach Zugabe von 2 % Photoinitiator (Darocur® 1173, Ciba Geigy) durch Einwirkung von UV-Licht mit 120 W/cm bei einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min gehärtet. Die Auftragsmenge beträgt in jedem Fall ca. 1 g/m².

25

Trennwert

[0045] Für die Ermittlung der Trennwerte werden verschiedene, 25 mm breite Klebebänder der Firma Beiersdorf verwendet, und zwar ein mit Acrylatkleber beschichtetes Klebeband, das im Handel unter der Bezeichnung TESA® 7475 erhältlich ist, sowie mit Kautschukkleber beschichtete Klebebänder, welche im Handel unter den Bezeichnungen TESA® 4154 und TESA® 7476 erhältlich sind.

[0046] Zur Messung der Abhäsivität werden diese Klebebänder auf den Untergrund aufgewalzt und anschließend bei 40 °C unter einem Gewicht von 70 g/cm² gelagert. Nach 24 Stunden wird die Kraft gemessen, die benötigt wird, um das jeweilige Klebeband mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/min unter einem Schälwinkel von 180° vom Untergrund abzuziehen. Diese Kraft wird als Trennkraft oder Trennwert bezeichnet. Die allgemeine Testprozedur entspricht im wesentlichen der FINAT Testmethode Nr. 10. Zur Überprüfung des Alterungsverhaltens wird die Lagerzeit auf 7 und 14 Tage unter den oben beschriebenen Bedingungen verlängert.

40

Loop-Test

[0047] Der Loop-Test dient zur schnellen Ermittlung des Härtungsgrades einer Trennbeschichtung. Hierzu wird ein etwa 20 cm langer Streifen des Klebebandes TESA® 4154 der Firma Beiersdorf dreimal auf den Untergrund aufgewalzt und sofort wieder von Hand abgezogen. Dann wird durch Zusammenlegen der Enden des Klebebandes eine Schlaufe gebildet, so daß die Klebeflächen beider Enden auf etwa einem Zentimeter Strecke Kontakt haben. Dann werden die Enden wieder von Hand auseinandergezogen, wobei die Kontaktfläche gleichmäßig zur Mitte des Klebebandes wandern sollte. Im Falle einer Kontamination mit schlecht ausgehärtetem Trennmaterial ist die Klebkraft des Klebebandes nicht mehr ausreichend, um die Kontaktfläche beim Auseinanderziehen der Enden zusammenzuhalten. In diesem Falle gilt der Test als nicht bestanden.

50

Restklebkraft

[0048] Die Bestimmung der Restklebkraft erfolgt weitestgehend gemäß der FINAT Testvorschrift Nr. 11. Hierzu wird das Klebeband TESA® 7475 der Firma Beiersdorf auf den Untergrund gewalzt und anschließend bei 40 °C unter einem Gewicht von 70 g/m² gelagert. Nach 24 Stunden wird das Klebeband vom Trennsubstrat getrennt und auf einen definierten Untergrund (Stahlplatte, Glasplatte, Folie) aufgewalzt. Nach einer Minute wird die Kraft gemessen, die benötigt wird, um das Klebeband mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/min unter einem Schälwinkel von 180° vom Untergrund abzuziehen. Der so gemessene Wert wird durch den Wert geteilt, den ein unbehandeltes Klebeband unter ansonsten gleichen Testbedingungen ergibt. Das Ergebnis wird als Restklebkraft bezeichnet und in der Regel in Pro-

zent angegeben.

5	Beispiel	Loop-Test	Restklebkraft %	Trennwert TESA®7475 N/2,5 cm	Trennwert TESA®7476 N/2,5 cm	Trennwert TESA®4154 N/2,5 cm
10	1 b	i.O.	97	2,9	5,4	3,1
2	i.O.	95		2,5	5,2	2,8
3	i.O.	91		0,1	0,4	0,1
4	nicht i.O.	52		n.b.	n.b.	n.b.
15	5	i.O.	92	2,0	4,9	2,9

i.O. = in Ordnung

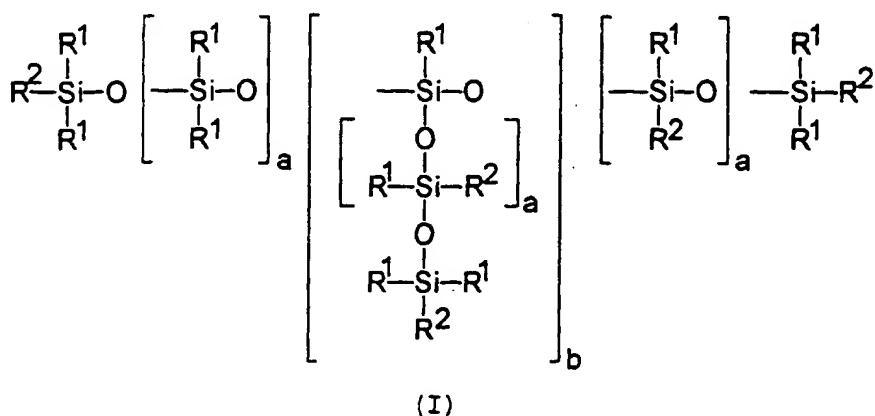
n.b. = nicht bestimmbar

Patentansprüche

20

1. (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane, erhältlich durch Anlagerung von Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel I

25



40

R^1 = gleiche oder verschiedene, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 C-Atomen,
 R^2 = R^1 oder H, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest R^2 gleich H ist,
 a = 0 bis 500,
 b = 0 bis 5,

an Polyhydroxyalkenylether der allgemeinen Formel II

50



55

R^3 = ein ggf. Etherbrücken enthaltender linearer, cyclischer, aromatischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
 c = 0 bis 10,
 d = 2 bis 10,

in Gegenwart von Platin- oder Rhodiumkatalysatoren und anschließender Umsetzung mit, bezogen auf Hydroxyl-

gruppen, 0,4- bis 1 molaren Mengen (Meth)Acrylsäure und 0- bis 0,6 molaren Mengen einer Monocarbonsäure mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen ist, unter üblichen Veresterungsbedingungen.

5 2. (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ gleich Methyl ist.

10 3. (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß a einen Wert 0 bis 200 hat.

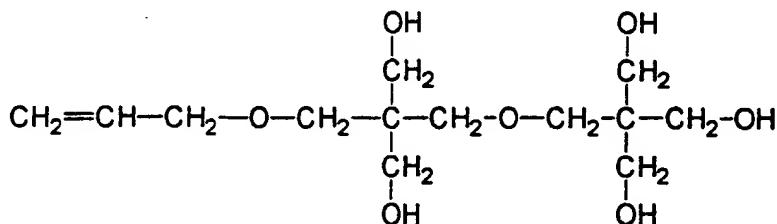
15 4. (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß b einen Wert 0 bis 3 hat.

5. (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß c einen Wert 0 bis 5 hat.

20 6. (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß d einen Wert 2 bis 5 hat.

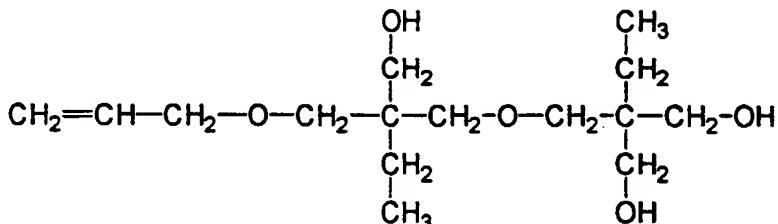
25 7. (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß, bezogen auf Hydroxylgruppen, das molare Verhältnis der (Meth)Acrylsäure zur Monocarbonsäure, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen ist, 0,5 : 0,5 bis 0,9 : 0,1 beträgt.

8. (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyhydroxyalkenylether der allgemeinen Formel II gleich



ist.

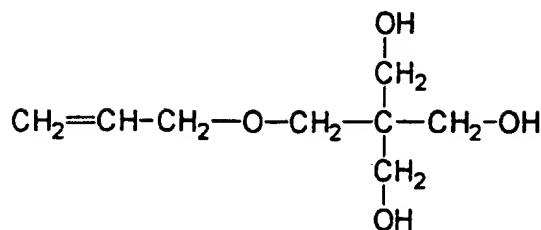
40 9. (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyhydroxyalkenylether der allgemeinen Formel II gleich



ist.

55 10. (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyhydroxyalkenylether der allgemeinen Formel II gleich

5

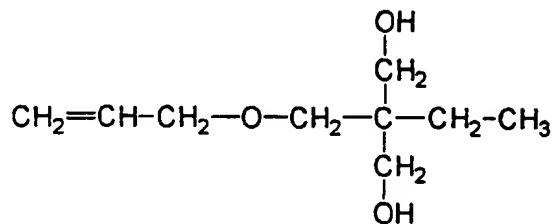


10

ist.

15 11. (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyhydroxyalkenylether der allgemeinen Formel II gleich

20



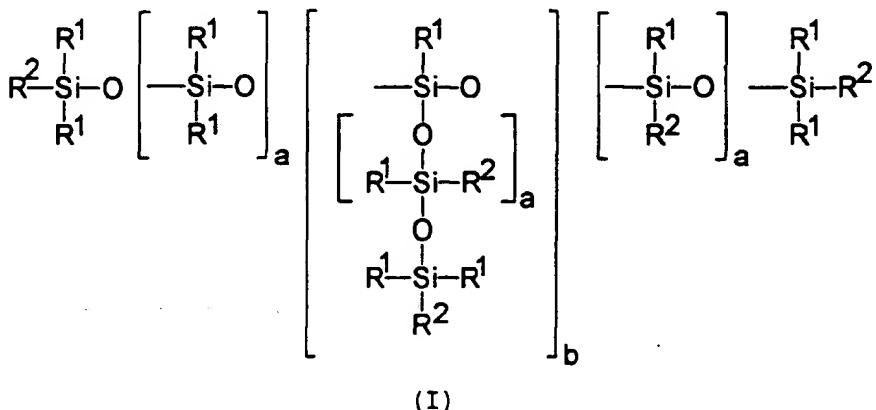
25

ist.

30

12. Verfahren zur Herstellung der (Meth)Acrylatgruppen enthaltenden Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserstofffunktionelle Siloxane der allgemeinen Formel I

35



40

45

50

R^1 = gleiche oder verschiedene, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 C-Atomen,
 R^2 = R^1 oder H, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest R^2 gleich H ist,
 a = 0 bis 500,
 b = 0 bis 5,

an Polyhydroxyalkenylether der allgemeinen Formel II



5 R^3 = ein ggf. Etherbrücken enthaltender linearer, cyclischer, aromatischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
 c = 0 bis 10,
 d = 2 bis 10.

10 in Gegenwart eines Platin- oder Rhodiumkatalysators anlagert und anschließend die OH-Gruppen mit, bezogen auf Hydroxylgruppen, 0,4- bis 1molaren Mengen (Meth)Acrylsäure und 0- bis 0,6molaren Mengen einer Monocarbonsäure mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen ist, unter üblichen Veresterungsbedingungen umsetzt.

15 13. Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylatgruppen enthaltenden Organopolysiloxanen gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrosilylierung in Gegenwart von Platin- und Rhodiumkatalysatoren der Oxidationsstufen I, II und III durchführt.

20 14. Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylatgruppen enthaltenden Organopolysiloxanen gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrosilylierung in Gegenwart eines der Katalysatoren aus der Gruppe Tris(ethylendiamin)rhodium(III), Bis(triphenylphosphin)rhodiumcarbonylchlorid; 2,4-[Rh(C₅H₇O₂)(CO)(PPh₃)]; 2,4-Pentadionatodicarbonyl)rhodium(I); Tris-(2,4-pentadionate)rhodium (III); Acetylacetonatobis(ethylen)rhodium(I); Di- μ -chloro-dichlorobis (cyclohexen) diplatin (II); Di- μ -chloro-dichlorobis(ethylene)diplatin(II); 1,1-Cyclobutandicarboxylato-diamineplatin(II); Dibromo-(1,5-cyclooctadiene)-platin(II); cis-Dichlorobis(pyridine)platin(II); Dichlorobis(1,5-cyclooctadiene)platin(II); Dichloro(dicyclopentadienyl)-platin(II) durchführt.

25 15. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß, bezogen auf Hydroxylgruppen, das molare Verhältnis der (Meth)Acrylsäure zur Monocarbonsäure, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen ist, 0,5 : 0,5 bis 0,9 : 0,1 beträgt.

30 16. Verwendung der (Meth)Acrylatgruppen enthaltenden Organopolysiloxane gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche als härtbare Bindemittel oder als härtbare, abhäsive Beschichtungsmassen, allein oder in Mischung mit Härtungsinitiatoren, Füllstoffen, Pigmenten, anderen Organopolysiloxan(meth)acrylaten und/oder anderen an sich bekannten Acrylatsystemen und/oder weiteren üblichen Zusatzstoffen.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 10 3140

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
X,D	US 4 640 940 A (JACOBINE ANTHONY F ET AL) 3. Februar 1987	1-11,16	C08G77/38 C09D183/06						
A	* Spalte 3, Zeilen 53-64; Spalte 5, Zeile 54 - Spalte 6, Zeile 15; Beispiel 9 *	12-15							

X	DE 196 49 844 C (GOLDSCHMIDT AG TH) 18. Dezember 1997 * Anspruch 9; Beispiele 1,2 *	1							

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)									
C08G C09D									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>MÜNCHEN</td> <td>7. Juni 1999</td> <td>Hoffmann, K</td> </tr> </table>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	MÜNCHEN	7. Juni 1999	Hoffmann, K
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
MÜNCHEN	7. Juni 1999	Hoffmann, K							
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : In der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument							
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur									

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 10 3140

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterreichung und erfolgen ohne Gewähr.

07-06-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4640940	A	03-02-1987	KEINE	
DE 19649844	C	18-12-1997	EP 0845488 A	03-06-1998

EPO FORM P0451

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.